

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月    6 日  
Date of Application:

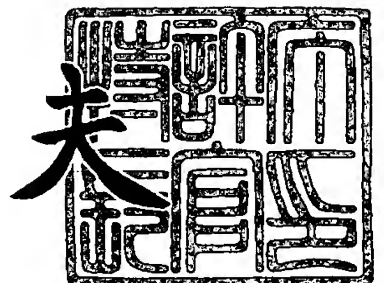
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 7 2 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 3 5 4 7 2 3 ]

出      願      人                      富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04460

【提出日】 平成14年12月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 高島 正伸

【発明者】

    【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 辻畑 茂朝

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

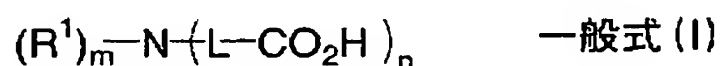
【書類名】 明細書

【発明の名称】 インクジェット記録用シート

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも下記一般式（I）で表されるカルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化 1】



〔一般式（I）において、 $R^1$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表し、 $L$ は 2 価の連結基を表す。 $m$ と  $n$ は 0 以上の整数を表し、 $(m+n)$ は 3 又は 4 である。ここで該  $(m+n)$ が 4 の場合は、式（I）中の窒素原子は 4 級アンモニウムカチオンとなり、式（I）中のカルボキシ基の 1 個が解離状態のアニオンとなるか、又は  $R^1$ の 1 個が陰イオン性基を有する。〕

【請求項 2】 前記 2 価以上の金属が、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 3】 前記カルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体の含有量が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 4】 前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 3 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 5】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 4 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 6】 前記色材受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有す

ることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 7】 前記色材受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 8】 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 7 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 9】 前記微粒子が気相法シリカ微粒子であり、更に該気相法シリカと分散剤を含む気相法シリカの水分散物として色材受容層に用いられることを特徴とする請求項 8 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 1 0】 前記気相法シリカの分散剤が、I / O 値が 2 . 0 以下の分散剤化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 9 に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 1 1】 前記色材受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【請求項 1 2】 前記色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、p H が 8 以上の塩基性溶液を上記塗布層に付与することにより行われることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水性インク及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり熔融液化させて印画に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される被記録材に関し、特に記録画像のニジミが少なく耐光性の良好なインクジェット記録用シートに関する。

【0 0 0 2】

**【従来の技術】**

近年、情報技術（I T）産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、それぞれの情報処理システムに適した記録方法及び記録装置も開発され、各々実用化されている。

これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の被記録材料に記録可能なこと、ハード（機器）が比較的安価でコンパクトであること、騒音が少なく静粛性に優れること等の利点から、オフィスは勿論、所謂ホームユースにおいても広く用いられてきている。

**【0 0 0 3】**

また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、この様なハード（機器）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されている。

このインクジェット記録用の記録シートに要求される特性としては、一般的に、（１）速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、（２）インクドットの径が適正で均一であること（ニジミのないこと）、（３）粒状性が良好であること、（４）ドットの真円性が高いこと、（５）色濃度が高いこと、（６）彩度が高いこと（くすみのないこと）、（７）印画部の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、（８）記録シートの白色度が高いこと、（９）記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと、経時ニジミが良好なこと）、（１０）変形し難く寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、（１１）ハード（機器）走行性が良好であること、等が挙げられる。

更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性や表面平滑性及び銀塩写真に類似した印画紙状の風合い等も要求される。

**【0 0 0 4】**

上記の諸特性の向上を目的として、近年では色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。この様なインクジェット記録用シートは多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れ

高い光沢を有する。

#### 【0 0 0 5】

例えば、無機顔料微粒子及び水溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有する色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている（例えば、特許文献 1 又は 2 参照。）。

これらの記録用シート、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなる色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、その多孔構造によりインク吸収性に優れ、高解像度の画像を形成し得る、高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができる。

#### 【0 0 0 6】

シリカ微粒子と水溶性アルミニウム等を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用シート（例えば、特許文献 3 参照。）が開示され、光沢性とインク吸収性を維持しながら、耐水性や耐光性及び表面亀裂が改善されているとの記載がある。また気相法シリカと両性又はノニオン性界面活性剤を含有する多孔質インク受容層を有するインクジェット記録用シート（例えば、特許文献 4 参照。）が開示され、光沢性とインク吸収性を維持しながら、凝集及び表面亀裂が改善されているとの記載がある。また無機微粒子と両性界面活性剤を含有する多孔質色材受容層を有するインクジェット記録用シート（例えば、特許文献 5 参照。）が開示され、インク吸収性を維持しながら、塗装ハジキや表面亀裂及び画像ニジミが改善されているとの記載がある。

しかしながら、上記いずれのインクジェット記録用シートにおいても、光沢度とインク吸収性は保持しているが、長期に亘って画像ニジミと画像耐光性を両立させて十分満足できるレベルまで到達しているとは言えない。

#### 【0 0 0 7】

##### 【特許文献 1】

特開平 1 0 - 1 1 9 4 2 3 号公報

##### 【特許文献 2】

特開平 1 0 - 2 1 7 6 0 1 号公報

##### 【特許文献 3】

特開 2 0 0 0 - 3 0 9 1 5 7 号公報

【特許文献 4】

特開 2 0 0 0 - 3 5 1 2 6 9 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 1 - 2 4 6 8 3 8 号公報

【0 0 0 8】

【発明が解決しようとする課題】

上記の様に、色材受容層が良好なインク吸収性を有し高解像度の画像を形成できると共に、その形成画像が耐水性及び光沢性に優れるインク受容性能を備えながら、十分長期の耐画像ニジミ及び耐光性を備えたインクジェット記録用シートは未だ提供されていないのが現状である。

本発明は特に、耐画像ニジミと耐光性を向上させたインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

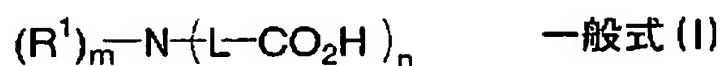
【0 0 0 9】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、下記のインクジェット記録用シートによって解決される。

< 1 > 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも下記一般式（I）で表されるカルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化 2】



〔一般式（I）において、 $R^1$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表し、 $L$ は 2 価の連結基を表す。 $m$ と  $n$ は 0 以上の整数を表し、 $(m + n)$ は 3 又は 4 である。ここで該  $(m + n)$ が 4 の場合は、式（I）中の窒素原子は 4 級アンモニウムカチオンとなり、式（I）中のカルボキシ基の 1 個が解離状態のアニオンとなるか、又は  $R^1$ の 1 個が陰イオン性基を有する。〕



< 2 > 前記 2 価以上の金属が、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記< 1 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 3 > 前記カルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体の含有量が、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$ であることを特徴とする上記< 1 >又は< 2 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 4 > 前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする上記< 1 >～< 3 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 5 > 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシ基を有する樹脂、及びゼラチン類から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記< 4 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 6 > 前記色材受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする上記< 4 >又は< 5 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 7 > 前記色材受容層が、更に微粒子を含有することを特徴とする上記< 1 >～< 6 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

< 8 > 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ベーマイトから選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記< 7 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 9 > 前記微粒子が気相法シリカ微粒子であり、更に該気相法シリカと分散剤を含む気相法シリカの水分散物として色材受容層に用いられることを特徴とする上記< 8 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 1 0 > 前記気相法シリカの分散剤が、I/O 値が 2.0 以下の分散剤化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記< 9 >に記載のインクジェット記録用シート。

< 1 1 > 前記色材受容層が、更に媒染剤を含有することを特徴とする上記< 1 >～< 1 0 >のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

< 1 2 > 前記色材受容層が、少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含有する塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、該架橋硬化が、上記塗布液及び／

又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ（１）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（２）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pHが８以上の塩基性溶液を上記塗布層に付与することにより行われることを特徴とする上記< 1>～< 1 1>のいずれかに記載のインクジェット記録用シート。

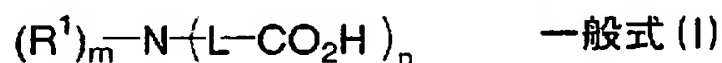
### 【 0 0 1 0 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明のインクジェット記録用シートを詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートであって、該色材受容層が、少なくとも下記一般式（I）で表されるカルボン酸と２価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とする。

### 【化 3】



### 【 0 0 1 1 】

この様な錯体を色材受容層に含有することにより、本発明のインクジェット記録用シートは、良好な光沢性とインク吸収性能を有すると共に、その記録画像のニジミが十分長期に互り抑制され且つ画像の耐光性も大幅に改善される。

以下、本発明のインクジェット記録用シートの構成を詳細に説明する。

### 【 0 0 1 2 】

（一般式（I）で表されるカルボン酸）

上記一般式（I）において、 $R^1$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表す。

$R^1$ が脂肪族基を表す場合、該脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基等が挙げられ、これらの基は更に置換基を有していてもよい。これらの中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基、置換アラルキル基が好ましく、特にア

ルキル基と置換アルキル基が好ましい。また該脂肪族基は、鎖状脂肪族基でも環状脂肪族基でもよく、鎖状脂肪族基は更に分岐を有していてもよい。

#### 【0013】

R<sup>1</sup>で表される上記アルキル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1～30が好ましく、1～20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、t-オクチル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基等が挙げられる。

#### 【0014】

R<sup>1</sup>が置換アルキル基の場合の置換基としては、カルボキシ基、スルホ基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）、水酸基、炭素数30以下のアルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基）、炭素数30以下のアリアルオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基）、炭素数30以下のアルキルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、メチルスルホニルアミノカルボニル基、オクチルスルホニルアミノカルボニル基）、アリアルスルホニルアミノカルボニル基（例えば、トルエンスルホニルアミノカルボニル基）、炭素数30以下のアシルアミノスルホニル基（例えば、ベンゾイルアミノスルホニル基、アセチルアミノスルホニル基、ピバロイルアミノスルホニル基）；

#### 【0015】

炭素数30以下のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基、フェノキシエトキシ基、フェネチルオキシ基等）、炭素数30以下のアリアルチオ基、アルキルチオ基（例えば、フェニルチオ基、メチルチオ基、エチルチオ基、ドデシルチオ基等）、炭素数30以下のアリアルオキシ基（例えば、フェノキシ基、p-トリルオキシ基、1-ナフトキシ基、2-ナフトキシ基等）、ニトロ基、炭素数30以下のアルキル基、アルコキシカルボニルオキシ基（

例えば、メトキシカルボニルオキシ基、ステアリルオキシカルボニルオキシ基、フェノキシエトキシカルボニルオキシ基)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、クロロフェノキシカルボニルオキシ基) ;

#### 【0016】

炭素数30以下のアシルオキシ基(例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基等)、炭素数30以下のアシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等)、カルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等)、スルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N, N-ジメチルスルファモイル基、モルホリノスルホニル基、ピペリジノスルホニル基等)、炭素数30以下のアルキルスルホニル基(例えばメチルスルホニル基、トリフルオロメチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、ドデシルスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えば、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基、ナフタレンスルホニル基、ピリジンスルホニル基、キノリンスルホニル基)、炭素数30以下のアリール基(例えば、フェニル基、ジクロロフェニル基、トリイル基、メトキシフェニル基、ジエチルアミノフェニル基、アセチルアミノフェニル基、メトキシカルボニルフェニル基、ヒドロキシフェニル基、t-オクチルフェニル基、ナフチル基) ;

#### 【0017】

置換アミノ基(例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、アシルアミノ基等)、置換ホスホノ基(例えば、ホスホノ基、ジエチルホスホノ基、ジフェニルホスホノ基)、複素環式基(例えばピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、テトラヒドロフルフリル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリノ基、ピペリジノ基、ピペラジノ基、インドリル基、イソインドリル基、チオモルホリノ基)、ウレイ

ド基（例えば、メチルウレイド基、ジメチルウレイド基、フェニルウレイド基等）；

#### 【0018】

スルファモイルアミノ基（例えば、ジプロピルスルファモイルアミノ基等）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えば、エトキシカルボニルアミノ基等）、アリールオキシカルボニルアミノ基（例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ基）、アルキルスルフィニル基（例えば、メチルスルフィニル基等）、アリールスルフィニル基（例えば、フェニルスルフィニル基等）、シリル基（例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基等）、シリルオキシ基（例えば、トリメチルシリルオキシ基等）等が挙げられる。

#### 【0019】

ここで、上記アルキル基の置換基としてのカルボキシ基、スルホ基、水酸基、ホスホノ基等は、カチオン ( $M^+$ ) と塩を形成して各々  $-COO-M^+$ 、 $-SO_3^-M^+$ 、 $-O-M^+$ 、 $-PO(OH)O-M^+$ 、 $-PO(O-M^+)_2$  の形態であってもよい。その際、塩を形成するカチオンとしては、有機カチオン性化合物、遷移金属配位錯体カチオン（特許 2791143 号公報に記載の化合物等）、又は金属カチオン（例えば、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Li^+$ 、 $Ag^+$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Cu^+$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Ca^{2+}$  等）が好適に挙げられる。

#### 【0020】

上記有機カチオン性化合物としては、例えば、4級アンモニウムカチオン、4級ピリジニウムカチオン、4級キノリニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、ヨードニウムカチオン、スルホニウムカチオン、色素カチオン等が挙げられる。

#### 【0021】

上記 4 級アンモニウムカチオンの具体例としては、テトラアルキルアンモニウムカチオン（例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラブチルアンモニウムカチオン）、テトラアリールアンモニウムカチオン（例えば、テトラフェニルアンモニウムカチオン）等が挙げられる。

上記 4 級ピリジニウムカチオンとしては、N-アルキルピリジニウムカチオン（例えば、N-メチルピリジニウムカチオン）、N-アリールピリジニウムカチ

オン（例えば、N-フェニルピリジニウムカチオン）、N-アルコキシピリジニウムカチオン（例えば、4-フェニル-N-メトキシーピリジニウムカチオン）、N-ベンゾイルピリジニウムカチオン等が挙げられる。

上記4級キノリニウムカチオンとしては、N-アルキルキノリニウムカチオン（例えば、N-メチルキノリニウムカチオン）、N-アリールキノリニウムカチオン（例えば、N-フェニルキノリニウムカチオン）等が挙げられる。

#### 【0022】

上記ホスホニウムカチオンとしては、テトラアリールホスホニウムカチオン（例えば、テトラフェニルホスホニウムカチオン）等が挙げられる。上記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。上記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

上記ヨードニウムカチオンとしては、ジアリールヨードニウムカチオン（例えば、ジフェニルヨードニウムカチオン）等が挙げられる。上記スルホニウムカチオンとしては、トリアリールスルホニウムカチオン（例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン）等が挙げられる。

更に、塩を形成するカチオンとして、特開平9-188686号公報の段落[0020]～[0038]に記載の化合物等も挙げることができる。

#### 【0023】

R<sup>1</sup>で表される上記アルケニル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルケニル基の具体例としては、例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、ゲラニル基、オレイル基、シクロアルケニル基（例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基）、ビシクロ[2, 2, 1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクト-2-エン-4-イル等が挙げられる。

R<sup>1</sup>が置換アルケニル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【 0 0 2 4 】

R<sup>1</sup>で表される上記アルキニル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数としては、2～30が好ましく、2～20がより好ましい。置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アルキニル基の具体例としては、例えば、エチニル基、プロパルギル基、トリメチルシリルエチニル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>が置換アルキニル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【 0 0 2 5 】

R<sup>1</sup>で表される上記アラルキル基としては、置換基を有していてもよく、直鎖状及び分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7～35が好ましく、7～25がより好ましい。置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アラルキル基の具体例としては、例えば、ベンジル基、メチルベンジル基、オクチルベンジル基、ドデシルベンジル基、ヘキサデシルベンジル基、ジメチルベンジル基、オクチルオキシベンジル基、オクタデシルアミノカルボニルベンジル基、クロロベンジル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>が置換アラルキル基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【 0 0 2 6 】

R<sup>1</sup>が芳香族基を表す場合、該芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。該アリール基の炭素原子数としては、6～30が好ましく、6～20がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の炭素原子数についても、同様の範囲が好ましい。該アリール基の具体例としては、例えば、フェニル基、 $\alpha$ -ナフチル基、 $\beta$ -ナフチル基等が挙げられる。

R<sup>1</sup>が置換アリール基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と

同様の置換基が挙げられる。

#### 【0 0 2 7】

$R^1$ が複素環式基を表す場合、該複素環式基としては、置換基を有していてもよく、窒素原子、酸素原子及び／又は硫黄原子を含む複素環式基が挙げられる。該複素環式基の具体例としては、例えば、フリル基、チエニル基、ピリジル基、ピラゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリノ基、ピペリジノ基、チオモルホリノ基、テトラヒドロフルフリル基、ピペラジノ基、インドリル基、イソインドリル基等が挙げられる。

$R^1$ が置換複素環式基の場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【0 0 2 8】

一般式 (I) において、Lは2価の連結基を表す。

Lで表される2価の連結基としては、具体的には、アルキレン基（例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン等）、アリーレン基（例えば、フェニレン、ナフチレン等）、アルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン等）、アルキニレン基（例えば、プロピニレン等）が挙げられ、これらは、(1) 酸素原子、硫黄原子、窒素原子等のヘテロ原子、或いは(2) エーテル結合、エステル結合、アミノ結合、アミド結合、スルホニル結合、ウレタン結合等のヘテロ結合、を含んでいてもよく、更に置換基を有していてもよい。該2価の連結基としては、炭素原子数が1～12のアルキレン基、炭素原子数が6～18のアリーレン基、炭素原子数が2～12のアルケニレン基、アルキニレン基が好ましい。

Lが置換されている場合の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

#### 【0 0 2 9】

一般式 (I) において、mとnは0以上の整数を表し、(m+n)は3又は4

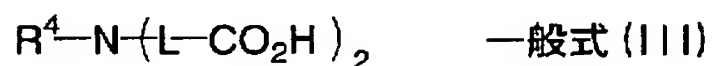
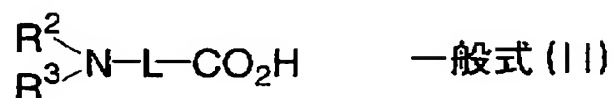


である。ここで上記 (m+n) が 4 の場合は、一般式 (I) 中の窒素原子は 4 級アンモニウムカチオンとなり、式 (I) 中のカルボキシ基の 1 個が解離状態のアニオン ( $-\text{COO}^-$ ) となるか、或いは、前述のアルキル基 ( $\text{R}^1$ ) の置換基としてのカルボキシ基、スルホ基、水酸基、ホスホノ基の様に、 $\text{R}^1$  の 1 個が陰イオン性基を有する。

#### 【0030】

本発明の一般式 (I) で表されるカルボン酸の中でも、特に画像ニジミと耐光性を更に向上させる観点より、下記一般式 (II) 或いは一般式 (III) で表されるカルボン酸化合物が好ましい。

#### 【化 4】



#### 【0031】

上記一般式 (II) 及び (III) において、 $\text{R}^2 \sim \text{R}^4$  は前記一般式 (I) 中の  $\text{R}^1$  と同様に水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表し、これらの中でも特に水素原子又は脂肪族基が好ましい。L は前記一般式 (I) 中の L と同義であり好ましい基も同様である。

#### 【0032】

一般式 (I) で表されるカルボン酸化合物の総炭素原子数としては、2 以上が好ましく、4 以上がより好ましく、特に 6 以上が好ましい。

また、一般式 (I) で表されるカルボン酸化合物が、3 級アミンを表す場合には、該化合物は酸と結合して塩を形成してもよい。

#### 【0033】

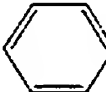
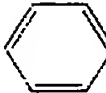
本発明の一般式 (I) で表される化合物の具体例を下記に示す。但し、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

#### 【0034】

グリシン、イミノジ酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、N-(2-ヒドロキシエチル)-イミノジ酢酸、ニトリロトリ酢酸、サルコシン、ジメチルグリシン、トリシン、アラニン、 $\beta$ -アラニン、バリン、ロイシン、ノルバリン、イソロイシン、アミノブチリクアシッド、アミノドデカノイックアシッド、セリン、イソセリン、ホモセリン、スレオニン、プロリン、ピペコリニックアシッド、リジン、アスパルチクアシッド、グルタミクアシッド、システイン、ホモシステイン、メチオニン、s-カルボキシメチルシステイン、シスチン、

## 【0035】

## 【化5】

- |   |   |
|---|---|
| (1) $C_2H_5N(CH_2CO_2H)_2$  | (2) $C_4H_9N(CH_2CO_2H)_2$  |
| (3) $C_8H_{17}N(CH_2CO_2H)_2$   | (4) $C_{12}H_{25}N(CH_2CO_2H)_2$  |
| (5) $C_{14}H_{25}N(CH_2CO_2H)_2$  | (6) $C_{18}H_{37}N(CH_2CO_2H)_2$  |
| (7) $C_{12}H_{25}NHCH_2CO_2H$   | (8) $(CH_3)_3N^+ (CH_2)_3CO_2^-$  |
| (9) $C_6H_{13}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$  | (10) $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$  |
| (11) $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$  | (12)  -N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> |
| (13)  -CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub> | (14) $C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2CO_2H)_2$   |
| (15) $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CH_2CO_2^-$  | (16) $H_2C=CHCH_2N(CH_2CO_2H)_2$  |

## 【0036】

(2価以上の金属及び錯体の形成)

次に、上述の一般式 (I) で表されるカルボン酸と反応して本発明に用いる錯

体を形成する相手の2価以上の金属について、詳細に説明する。

上記2価以上の金属種としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、クロム、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスロプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマス等の2価以上の金属が挙げられる。これらの中でも、本発明の2価以上の金属種として好ましいのは、3価以上の金属種であり、その中でもアルミニウム、チタン、ジルコニウムがより好ましく、特にアルミニウム及びジルコニウムが最も好ましい。

#### 【0037】

上記2価以上の金属は、強酸あるいは弱酸と結合して塩の形態になっているものや、水酸化物、ハロ水酸化物、錯体等の形態でもよく、それらと上述の一般式(I)で表されるカルボン酸とを反応させて生成した錯体を、本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層に含有させることができる。この様な金属塩や水酸化物、ハロ水酸化物、錯体の具体例を下記に挙げる。

#### 【0038】

即ち、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅(II)二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネー

ト、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、12タングストリン酸n水和物、12タングストけい酸26水和物、塩化モリブデン、12モリブドリン酸n水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

#### 【0039】

上記の中でも、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物等のアルミニウム含有化合物；四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン等のチタン含有化合物；及び、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム等のジルコニウム含有化合物が好ましく、特にポリ塩化アルミニウム、オキシ塩化ジルコニウムが好ましい。

#### 【0040】

本発明のインクジェット記録用シートを作製するにあたって、前以って一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属とを反応させて錯体を形成した後に、該錯体を色材受容層用塗布液に添加して使用してもよく、或いは、色材受容層用塗布液及び／又は媒染剤塗布液を調製する段階で、一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属を同時に又は別々に添加して、色材受容層用塗布液

及び／又は媒染剤塗布液を調製する過程で反応させて形成した錯体をそのまま使用してもよい。

#### 【0041】

また、本発明においては、一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属から形成した錯体は、水溶性でも油溶性でもよく或いは固体状であってもよい。油溶性の錯体の場合は、乳化分散して或いは有機溶液として添加することができ、固体状の錯体の場合は、微粒子化して乳化分散物として添加することができる。

#### 【0042】

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層においては、一般式（I）のカルボン酸と2価以上の金属から形成される上記錯体の含有量は、画像ニジミと耐光性を一層向上させる上で、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 20\text{ g/m}^2$ であることが好ましく、該含有量は $0.1\text{ g/m}^2 \sim 7\text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.5\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が最も好ましい。

#### 【0043】

上記錯体の含有量が $0.01\text{ g/m}^2$ 未満であると、画像ニジミと耐光性の向上効果が不十分であることがあり、一方、該含有量が $20\text{ g/m}^2$ を越えると、微粒子を使用する際に凝集が起こることがあり、記録用シートの光沢性が劣化することがある。

#### 【0044】

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層には、一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属から形成される錯体を含有するが、該錯体を得るにあたり、上述の一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属を反応させる時の反応モル比率としては、 $1:100 \sim 100:1$ が好ましく、 $1:20 \sim 20:1$ がより好ましく、特に $1:10 \sim 10:1$ が好ましい。

尚、本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層においては、上述の一般式（I）で表されるカルボン酸部分の含有量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05\text{ g/m}^2 \sim 4\text{ g/m}^2$ がより好ましく、特に $0.07\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ が好ましい。

また、本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層においては、上述の 2 価以上の金属の含有量は、 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 20 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $0.4 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$  がより好ましく、特に  $0.8 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$  が好ましい。

#### 【0045】

(水溶性樹脂)

本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層が、上述の一般式 (I) で表されるカルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体と共に水溶性樹脂を含有する態様が好ましい。

#### 【0046】

上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位として水酸基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂〔例えば、ポリビニルアルコール (PVA)、アセトアセチル変性 PVA、カチオン変性 PVA、アニオン変性 PVA、シラノール変性 PVA、ポリビニルアセタール等〕、セルロース系樹脂〔メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等〕、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂〔例えば、ポリエチレンオキサイド (PEO)、ポリプロピレンオキサイド (PPO)、ポリエチレングリコール (PEG)、ポリビニルエーテル (PVE) 等〕、カルバモイル基を有する樹脂〔例えば、ポリアクリルアミド (PAAM)、ポリビニルピロリドン (PVP)、ポリアクリル酸ヒドラジド等〕などが挙げられる。

また、解離性基としてカルボキシ基を有するポリアクリル酸塩、マレイン酸樹脂、アルギン酸塩、ゼラチン類等も利用することができる。

#### 【0047】

以上の中でも、特にポリビニルアルコール (PVA) 系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平 4 - 5 2 7 8 6 号、特公平 5 - 6 7 4 3 2 号、特公平 7 - 2 9 4 7 9 号、特許第 2 5 3 7 8 2 7 号、特公平 7 - 5 7 5

5 3 号、特許第 2 5 0 2 9 9 8 号、特許第 3 0 5 3 2 3 1 号、特開昭 6 3 - 1 7 6 1 7 3 号、特許第 2 6 0 4 3 6 7 号、特開平 7 - 2 7 6 7 8 7 号、特開平 9 - 2 0 7 4 2 5 号、特開平 1 1 - 5 8 9 4 1 号、特開 2 0 0 0 - 1 3 5 8 5 8 号、特開 2 0 0 1 - 2 0 5 9 2 4 号、特開 2 0 0 1 - 2 8 7 4 4 4 号、特開昭 6 2 - 2 7 8 0 8 0 号、特開平 9 - 3 9 3 7 3 号、特許第 2 7 5 0 4 3 3 号、特開 2 0 0 0 - 1 5 8 8 0 1 号、特開 2 0 0 1 - 2 1 3 0 4 5 号、特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 4 5 号、特開平 8 - 3 2 4 1 0 5 号、特開平 1 1 - 3 4 8 4 1 7 号等に記載されたもの等を使用できる。

また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平 1 1 - 1 6 5 4 6 1 号公報の段落番号 [ 0 0 1 1 ~ 0 0 1 4 ] に記載の化合物等も挙げられる。

#### 【 0 0 4 8 】

これら水溶性樹脂は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用して用いてもよい。また本発明のインクジェット記録用シートにおいて、上記水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全固形分質量に対して、9 ~ 4 0 質量% が好ましく、1 2 ~ 3 3 質量% がより好ましい。

#### 【 0 0 4 9 】

また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、5 0 質量% 以上が好ましく、7 0 質量% 以上がより好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

(微粒子)

本発明のインクジェット記録用シートでは、その色材受容層が、本発明に係わる前記カルボン酸と金属から形成される錯体と共に微粒子を含有する態様が好ましく、特に該微粒子と上記水溶性樹脂とを併用することがより好ましい。

この様に色材受容層が微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、色材受容層における該微粒子の固形分含有量が 5 0 質量% 以上、より好ましくは 6 0 質量% を超えていると、更に空

隙率の高い多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。ここで、微粒子の色材受容層における固形分含有量とは、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。

本発明に用いる微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を挙げることができるが、インク吸収性及び画像安定性の観点から、無機微粒子を含有する方が好ましい。

#### 【0051】

上記有機微粒子としては、例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合等により得られるポリマー微粒子が好ましく、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス、又はエマルジョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

#### 【0052】

上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、擬ベーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は擬ベーマイトが好ましい。該微粒子は1次粒子のまま用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は $2\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $200\text{nm}$ 以下がより好ましい。

更に、平均一次粒径が $20\text{nm}$ 以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が $30\text{nm}$ 以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が $20\text{nm}$ 以下のアルミナ微粒子、或いは平均細孔半径が $2\sim 15\text{nm}$ の擬ベーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ベーマイトが好ましい。

#### 【0053】



シリカ微粒子は、通常その製造法により湿式法微粒子と乾式法（気相法）微粒子とに大別される。上記湿式法では、ケイ酸塩の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集沈降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、上記気相法は、ハロゲン化珪素の高温気相加水分解による方法（火炎加水分解法）、及びケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法（アーク法）によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を指す。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に、後者の「気相法シリカ」微粒子が好ましい。

#### 【0054】

上記「気相法シリカ」は、含水シリカと表面のシラノール基の密度、或いは空孔の有無等に相違があり、異なった性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $5 \sim 8$  個/ $\text{nm}^2$ で多く、シリカ微粒子が密に凝集（アグリゲート）し易く、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が $2 \sim 3$  個/ $\text{nm}^2$ であり少ないことから疎な軟凝集（フロキュレート）を形成し、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

#### 【0055】

上記「気相法シリカ」は、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性及び保持率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散を行なえば受容層に透明性を付与でき、高い発色濃度と良好な発色性が得られるという利点がある。この様に受容層が透明であることは、OHP等の透明性が必要とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性及び光沢が得られる点で重要である。

#### 【0056】

上記「気相法シリカ」の平均一次粒子径としては $30 \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ nm}$ 以下がより好ましく、特に $10 \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $3 \sim 10 \text{ nm}$ が最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士

が付着し易いため、平均一次粒子径を 30 nm 以下にすれば、空隙率の高い構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

#### 【0057】

また、シリカ微粒子は、前記他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30 質量%以上が好ましく、50 質量%以上がより好ましい。

#### 【0058】

本発明に用いる無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを良く吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ベーマイト ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) が好ましい。該アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な層が得られる観点よりゾル状のベーマイトを原料として用いることが好ましい。

#### 【0059】

上記擬ベーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は 1 ~ 30 nm が好ましく、2 ~ 15 nm がより好ましい。また、その細孔容積は 0.3 ~ 2.0 ml/g が好ましく、0.5 ~ 1.5 ml/g がより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー（例えば、コールター社製の商品名「オムニソープ 369」）により測定できる。

また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては 30 nm 以下が好ましく、20 nm 以下がより好ましい。

#### 【0060】

上記の微粒子をインクジェット記録用シートに用いる場合は、例えば、特開平 10-81064 号、同 10-119423 号、同 10-157277 号、同 10-217601 号、同 11-348409 号、特開 2001-138621 号、同 2000-43401 号、同 2000-211235 号、同 2000-309157 号、同 2001-96897 号、同 2001-138627 号、特開平

11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

#### 【0061】

本発明における色材受容層を主として構成する、前記の水溶性樹脂と上記の微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。

尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み合わされる水溶性樹脂の種類が重要となる。上記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、鹸化度70～100%のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、特に鹸化度80～99.5%のポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。

#### 【0062】

前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と上記シリカ微粒子の表面シラノール基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖単位とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層が形成されることが考えられる。

インクジェット記録において、上記の様にして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク「にじみ」の発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

#### 【0063】

(微粒子と水溶性樹脂との含有比)

インクジェット記録シートにおいて、色材受容層内の上記微粒子(x)と前記水溶性樹脂(y)との質量含有比〔PB比(x/y)〕は、該色材受容層の膜構造及び膜強度に大きな影響を与える。即ち、該質量含有比〔PB比〕が大きくなると、空隙率や細孔容積、表面積(単位質量当り)が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

## 【0064】

本発明の色材受容層では、上記質量含有比〔PB比（ $x/y$ ）〕としては、該PB比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、且つ該PB比が小さ過ぎることによって、該空隙が樹脂によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸収性が低下するのを防止する観点から、 $1.5/1 \sim 10/1$ が好ましい。

## 【0065】

インクジェット記録プリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が加わることがあるので、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、上記PB比（ $x/y$ ）としては $5/1$ 以下がより好ましく、一方、インクジェット記録プリンターで、高速インク吸収性を確保する観点からは、 $2:1$ 以上であることがより好ましい。

## 【0066】

具体的には、例えば、平均一次粒子径が $20\text{ nm}$ 以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、PB比（ $x/y$ ） $2/1 \sim 5/1$ で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布層を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を網目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が $30\text{ nm}$ 以下、空隙率が $50 \sim 80\%$ 、細孔比容積が $0.5\text{ ml/g}$ 以上、比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

## 【0067】

（架橋剤）

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、前記水溶性樹脂を含む塗布層が更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含むことが好ましく、特に上記微粒子と前記水溶性樹脂とを併用し、更に架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質層である態様が好ましい。

## 【0068】

前記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好

ましい。該ホウ素化合物としては、例えば、硼砂、硼酸、硼酸塩（例えば、オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_3(\text{BO}_3)_2$ 、二硼酸塩（例えば、 $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例えば、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例えば、 $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_5$ ）等を挙げることができる。中でも、速やかに架橋反応を起こすことができる点で、硼砂、硼酸、硼酸塩が好ましく、特に硼酸が好ましい。

### 【0069】

水溶性樹脂の架橋剤として、上記のホウ素化合物以外の化合物を使用することもできる。例えば、

ホルムアルデヒド、グリオキザール、スクシンアルデヒド、グルタルアルデヒド、ジアルデヒドスターチ、植物ガムのジアルデヒド誘導体等のアルデヒド系化合物；ジアセチル、1, 2-シクロペンタンジオン、3-ヘキセン-2, 5-ジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル）尿素、ビス（2-クロロエチル）スルホン、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-s-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン、1, 3-ビス（ビニルスルホニル）-2-プロパノール、N, N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、ジビニルケトン、1, 3-ビス（アクリロイル）尿素、1, 3, 5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-s-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、メラミン、ベンゾグアナミン、メラミン樹脂等のメラミン化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジグリセリンポリグリシジルエーテル、スピログリコールジグリシジルエーテル、フェノール樹脂のポリグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；

### 【0070】

1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の

イソシアネート系化合物；米国特許明細書第 3 0 1 7 2 8 0 号、同第 2 9 8 3 6 1 1 号等に記載のアジリジン系化合物；米国特許明細書第 3 1 0 0 7 0 4 号等に記載のカルボジイミド系化合物；1, 6-ヘキサメチレン-N, N'-ビスエチレン尿素等のエチレンイミノ系化合物；ムコクロル酸、ムコフェノキシクロル酸等のハロゲン化カルボキシアルデヒド系化合物；2, 3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；乳酸チタン、硫酸アルミ、クロム明ばん、カリ明ばん、酢酸ジルコニル、酢酸クロム等の金属含有化合物；テトラエチレンペンタミン等のポリアミン化合物；アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジド化合物；オキサゾリン基を 2 個以上含有する低分子又はポリマー等；米国特許明細書第 2 7 2 5 2 9 4 号、米国特許明細書第 2 7 2 5 2 9 5 号、米国特許明細書第 2 7 2 6 1 6 2 号、米国特許明細書第 3 8 3 4 9 0 2 号等に記載の多価酸の無水物、酸クロリド、ビススルホナート化合物；米国特許明細書第 3 5 4 2 5 5 8 号、米国特許明細書第 3 2 5 1 9 7 2 号等に記載の活性エステル化合物等が挙げられる。

上記の架橋剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組合わせて用いることもできる。

#### 【0 0 7 1】

本発明においては、上記の架橋硬化は、微粒子や水溶性樹脂等を含有する塗布液（以下、「塗布液 A」ということがある。）及び／又は下記塩基性溶液に架橋剤を添加し、且つ（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pH が 8 以上の塩基性溶液（以下、「塗布液 B」ということがある。）を上記塗布層に付与することにより行うことが好ましい。

上記架橋剤の付与は、ホウ素化合物を例にとると、下記の様に行われることが好ましい。即ち、色材受容層が、微粒子やポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を含有する塗布液（塗布液 A）を塗布した塗布層を架橋硬化させた層である場合、該架橋硬化は、（1）上記塗布液を塗布して塗布層を形成すると同時、又は（2）上記塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、pH が 8 以上の塩基性溶液（塗布液 B）

を上記塗布層に付与することにより行われる。架橋剤たるホウ素化合物は、塗布液 A、又は塗布液 B のいずれかに含有すればよく、塗布液 A 及び塗布液 B の両方に含有させておいてもよい。

本発明の色材受容層における上記架橋剤の使用量は、水溶性樹脂に対して 1 ～ 5 0 質量%が好ましく、5 ～ 4 0 質量%がより好ましい。

### 【 0 0 7 2 】

(媒染剤)

本発明のインクジェット記録シートにおいては、形成画像の耐水性及び耐経時ニジミの改善を図るために、色材受容層に媒染剤を含有するのが好ましい。

上記媒染剤としては有機媒染剤としてカチオン性のポリマー（カチオン性媒染剤）、又は無機媒染剤が好ましく、該媒染剤を色材受容層中に存在させることにより、アニオン性染料を色材として有する液状インクとの間で相互作用が働き色材を安定化し、耐水性や耐経時ニジミを向上させることができる。この様な有機媒染剤及び無機媒染剤は夫々単独で使用してもよく、有機媒染剤及び無機媒染剤を併用してもよい。

### 【 0 0 7 3 】

媒染剤の使用手順としては、微粒子と水溶性樹脂を含む前記塗布液 A に添加する方法、又は微粒子との間で凝集を生ずる懸念がある場合には、前記塗布液 B に添加して塗布する方法のどちらも利用できる。

上記カチオン性媒染剤としては、カチオン性基として、第 1 級～第 3 級アミノ基、又は第 4 級アンモニウム塩基を有するポリマー媒染剤が好適に用いられるが、カチオン性の非ポリマー媒染剤も使用することができる。これら媒染剤は、色材受容層のインク吸収性を良化させる観点より、質量平均分子量が 5 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 の化合物が好ましい。

上記ポリマー媒染剤としては、第 1 級～第 3 級アミノ基及びその塩、又は第 4 級アンモニウム塩基を有する単量体（媒染モノマー）の単独重合体や、該媒染モノマーと他のモノマー（以下、「非媒染モノマー」ということもある。）との共重合体又は縮重合体として得られるものが好ましい。また、これらのポリマー媒染剤は、水溶性ポリマー又は水分散性ラテックス粒子のいずれの形態でも使用で

きる。

#### 【0 0 7 4】

上記単量体（媒染モノマー）としては、例えば、トリメチルー p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリメチルー m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、トリエチルー m - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - エチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチルー N - メチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - n - プロピルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - n - オクチルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - ベンジルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチルー N - ベンジルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - (4 - メチル) ベンジルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド、N, N - ジメチルー N - フェニルー N - p - ビニルベンジルアンモニウムクロライド；

#### 【0 0 7 5】

トリメチルー p - ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチルー m - ビニルベンジルアンモニウムブロマイド、トリメチルー p - ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー m - ビニルベンジルアンモニウムスルホネート、トリメチルー p - ビニルベンジルアンモニウムアセテート、トリメチルー m - ビニルベンジルアンモニウムアセテート、N, N, N - トリエチルー N - 2 - (4 - ビニルフェニル) エチルアンモニウムクロライド、N, N, N - トリエチルー N - 2 - (3 - ビニルフェニル) エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチルー N - メチルー N - 2 - (4 - ビニルフェニル) エチルアンモニウムクロライド、N, N - ジエチルー N - メチルー N - 2 - (4 - ビニルフェニル) エチルアンモニウムアセテート；

#### 【0 0 7 6】

N, N - ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N - ジメチルアミノプロピル（メタ）アク



リレート、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドのメチルクロライド、エチルクロライド、メチルブロマイド、エチルブロマイド、メチルアイオダイド若しくはエチルアイオダイドによる4級化物、又はそれらのアニオンを置換したスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、酢酸塩若しくはアルキルカルボン酸塩等が挙げられる。

#### 【0 0 7 7】

具体的化合物としては、例えば、モノメチルジアリルアンモニウムクロライド、トリメチル－2－（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル－2－（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル－2－（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル－2－（アクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル－3－（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル－3－（メタクリロイルオキシ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル－2－（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル－2－（メタクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル－2－（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリエチル－2－（アクリロイルアミノ）エチルアンモニウムクロライド、トリメチル－3－（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル－3－（メタクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル－3－（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリエチル－3－（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド；

#### 【0 0 7 8】

N，N－ジメチル－N－エチル－2－（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N，N－ジエチル－N－メチル－2－（メタクリロイルオキシ）エチルアンモニウムクロライド、N，N－ジメチル－N－エチル－3－（アクリロイルアミノ）プロピルアンモニウムクロライド、トリメチル－2－（メタ

クリロイルオキシ) エチルアンモニウムブロマイド、トリメチルー 3 - (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムブロマイド、トリメチルー 2 - (メタクリロイルオキシ) エチルアンモニウムスルホネート、トリメチルー 3 - (アクリロイルアミノ) プロピルアンモニウムアセテート等を挙げることができる。

その他、共重合可能なモノマーとして、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルー 2 - メチルイミダゾール等も挙げられる。

#### 【 0 0 7 9 】

また、アリルアミン、ジアリルアミンやその誘導体及び塩なども利用できる。この様な化合物の例としては、例えば、アリルアミン、アリルアミン塩酸塩、アリルアミン酢酸塩、アリルアミン硫酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、ジアリルアミン酢酸塩、ジアリルアミン硫酸塩、ジアリルメチルアミン及びその塩 (該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルエチルアミン及びその塩 (該塩としては、例えば、塩酸塩、酢酸塩、硫酸塩など)、ジアリルジメチルアンモニウム塩 (該塩の対アニオンとしてはクロライド、酢酸イオン硫酸イオンなど) が挙げられる。尚、これらのアリルアミン及びジアリルアミン誘導体はアミンの形態では重合性が劣るので塩の形で重合し、必要に応じて脱塩することが一般的である。

また、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルホルムアミド等の単量体 (モノマー) を用いて重合し、重合後に加水分解によってビニルアミン構造単位とすること、及びこれを塩にしたものも利用できる。

#### 【 0 0 8 0 】

上記非媒染モノマーとは、第 1 級～第 3 級アミノ基及びその塩、又は第 4 級アンモニウム塩基等の塩基性或いはカチオン性部分を含まず、インクジェットインク中の染料と相互作用を示さない、或いは相互作用が実質的に小さいモノマーを指す。

上記非媒染モノマーとしては、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル；(メタ) アクリル酸シクロヘキシル等の (メタ) アクリル酸シクロアルキルエステル；(メタ) アクリル酸フェニル等の (メタ) アクリル酸アリールエステル；(メタ) アクリル酸ベンジル等のアラルキルエステル；スチレン、ビニルトル

エン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；塩化ビニリデン、塩化ビニル等のハロゲン含有単量体；（メタ）アクリロニトリル等のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

#### 【0081】

上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。

中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレート等が好ましい。

上記非媒染モノマーも、1種単独で又は2種以上を組合せて使用できる。

#### 【0082】

更に、前記ポリマー媒染剤として、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドと他のモノマー（媒染モノマー、非媒染モノマー）との共重合体、ジアリルジメチルアンモニウムクロライドとSO<sub>2</sub>との共重合体、ポリジアリルメチルアミン塩酸塩、ポリジアリル塩酸塩等に代表される環状アミン樹脂およびその誘導体（共重合体も含む）；ポリジエチルメタクリロイルオキシエチルアミン、ポリトリメチルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルベンジルメタクリロイルオキシエチルアンモニウムクロライド、ポリジメチルヒドロキシエチルアクリロイルオキシエチルアンモニウムクロリド等に代表される2級アミノ、3級アミノまたは4級アンモニウム塩置換アルキル（メタ）アクリレート重合体及び他のモノマーとの共重合体；ポリエチレンイミンおよびその誘導体、ポリアリルアミン及びその誘導体、ポリビニルアミン及びその誘導体等に代表されるポリアミン系樹脂；ポリアミド-ポリアミン樹脂、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等に代表されるポ

リアミド樹脂；カチオン化でんぷん、キトサンおよびキトサン誘導体等に代表される多糖類；ジシアンジアミドホルマリン重縮合物、ジシアンジアミドジエチレントリアミン重縮合物等に代表されるジシアンジアミド誘導体；ポリアミジンおよびポリアミジン誘導体；ジメチルアミンエピクロロヒドリン付加重合物等に代表されるジアルキルアミンエピクロロヒドリン付加重合物およびその誘導体；第4級アンモニウム塩置換アルキル基を有するスチレン重合体およびその他のモノマーとの共重合体等も好適に挙げることができる。

#### 【0083】

前記ポリマー媒染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-157277号、同10-217601号、特開2001-138621号、同2000-211235号、同2001-138627号、特開平8-174992号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特許第2648847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。

#### 【0084】

本発明の媒染剤としては無機媒染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物等が挙げられる。

無機媒染剤の具体例としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モ

リブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イッテルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

### 【 0 0 8 5 】

具体的化合物としては、例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、ギ酸マンガン二水和物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二銅、塩化アンモニウム銅（II）二水和物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、亜硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第一鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン酸亜鉛、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、ステアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、硝酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、りんタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、1 2 タングストりん酸  $n$  水和物、1 2 タングストけい酸 2 6 水和物、塩化モリブデン、1 2 モリブドりん酸  $n$  水和物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、硝酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、硝酸サマリウム、硝酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イッテルビウム、塩化ハフニウ

ム、硝酸ビスマス等が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

本発明の無機媒染剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第IIIB族シリーズの金属化合物（塩又は錯体）が好ましい。

本発明で色材受容層に含まれる上記媒染剤の含有量は、 $0.01\text{ g/m}^2 \sim 5\text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2 \sim 3\text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

(その他の成分)

本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知添加剤、例えば酸、紫外線吸収剤、酸化防止剤、蛍光増白剤、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、にじみ防止剤、防腐剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、マット剤、カール防止剤、耐水化剤等を含むことができる。

【0088】

本発明において、色材受容層は酸を含有していてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3～8、好ましくは5～7.5に調整する。これにより白地部の耐黄変性が向上するので好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会（J. TAPPI）の定めた表面PHの測定の内、A法（塗布法）により測定を行う。例えば、上記A法に相当する（株）共立理化学研究所製の紙面用PH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【 0 0 8 9 】

具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金属塩（Zn，Al，Ca，Mg等の塩）、メタンスルホン酸、イタコン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフトレンジスルホン酸、ヒドロキシベンゼンス

ルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、 $\alpha$ -レゾルシン酸、 $\beta$ -レゾルシン酸、 $\gamma$ -レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面 P H が 3 ~ 8 になる様に決めればよい。

上記の酸は金属塩（例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セシウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩）、又はアミン塩（例えばアンモニア、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ポリアリルアミンなど）等の形態で使用してもよい。

#### 【 0 0 9 0 】

本発明においては、色材受容層が紫外線吸剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤等の保存性向上剤を含有することが好ましい。

これら紫外線吸剤、酸化防止剤、ニジミ防止剤としては、アルキル化フェノール化合物（ヒンダードフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェロール化合物、チオジフェニルエーテル化合物、2 個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-, N-, S-ベンジル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（所謂 T E M P O 化合物を含む。）、2-(2-ヒドロキシフェニル)1, 3, 5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロン化合物、過酸化物スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドラ

ジト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が挙げられる。

#### 【0091】

これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドラジド化合物、ヒドロキシ安息香酸化合物、ジヒドロキシ安息香酸化合物、トリヒドロキシ安息香酸化合物等が好ましい。

#### 【0092】

具体的な化合物例としては、特願 2 0 0 2 - 1 3 0 0 5 号、特開平 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号、特開 2 0 0 1 - 2 6 0 5 1 9 号、特公平 4 - 3 4 9 5 3 号、特公平 4 - 3 4 5 1 3 号、特開平 1 1 - 1 7 0 6 8 6 号、特公平 4 - 3 4 5 1 2 号、E P 1 1 3 8 5 0 9 号、特開昭 6 0 - 6 7 1 9 0 号、特開平 7 - 2 7 6 8 0 8 号、特開 2 0 0 1 - 9 4 8 2 9 号、特開昭 4 7 - 1 0 5 3 7 号、同 5 8 - 1 1 1 9 4 2 号、同 5 8 - 2 1 2 8 4 4 号、同 5 9 - 1 9 9 4 5 号、同 5 9 - 4 6 6 4 6 号、同 5 9 - 1 0 9 0 5 5 号、同 6 3 - 5 3 5 4 4 号、特公昭 3 6 - 1 0 4 6 6 号、同 4 2 - 2 6 1 8 7 号、同 4 8 - 3 0 4 9 2 号、同 4 8 - 3 1 2 5 5 号、同 4 8 - 4 1 5 7 2 号、同 4 8 - 5 4 9 6 5 号、同 5 0 - 1 0 7 2 6 号、米国特許第 2, 7 1 9, 0 8 6 号、同 3, 7 0 7, 3 7 5 号、同 3, 7 5 4, 9 1 9 号、同 4, 2 2 0, 7 1 1 号；

#### 【0093】

特公昭 4 5 - 4 6 9 9 号、同 5 4 - 5 3 2 4 号、ヨーロッパ公開特許第 2 2 3 7 3 9 号、同 3 0 9 4 0 1 号、同 3 0 9 4 0 2 号、同 3 1 0 5 5 1 号、同第 3 1 0 5 5 2 号、同第 4 5 9 4 1 6 号、ドイツ公開特許第 3 4 3 5 4 4 3 号、特開昭 5 4 - 4 8 5 3 5 号、同 6 0 - 1 0 7 3 8 4 号、同 6 0 - 1 0 7 3 8 3 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 0 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 1 号、同 6 0 - 1 2 5 4 7 2 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 5 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 6 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 7 号、同 6 0 - 2 8 7 4 8 8 号、同 6 1 - 1 6 0 2 8 7 号、同 6 1 - 1 8 5 4 8 3 号、同 6



1-2 1 1 0 7 9 号、同 6 2-1 4 6 6 7 8 号、同 6 2-1 4 6 6 8 0 号、同 6 2-1 4 6 6 7 9 号、同 6 2-2 8 2 8 8 5 号、同 6 2-2 6 2 0 4 7 号、同 6 3-0 5 1 1 7 4 号、同 6 3-8 9 8 7 7 号、同 6 3-8 8 3 8 0 号、同 6 3-8 8 3 8 1 号、同 6 3-1 1 3 5 3 6 号；

【0 0 9 4】

同 6 3-1 6 3 3 5 1 号、同 6 3-2 0 3 3 7 2 号、同 6 3-2 2 4 9 8 9 号、同 6 3-2 5 1 2 8 2 号、同 6 3-2 6 7 5 9 4 号、同 6 3-1 8 2 4 8 4 号、特開平 1-2 3 9 2 8 2 号、特開平 2-2 6 2 6 5 4 号、同 2-7 1 2 6 2 号、同 3-1 2 1 4 4 9 号、同 4-2 9 1 6 8 5 号、同 4-2 9 1 6 8 4 号、同 5-6 1 1 6 6 号、同 5-1 1 9 4 4 9 号、同 5-1 8 8 6 8 7 号、同 5-1 8 8 6 8 6 号、同 5-1 1 0 4 9 0 号、同 5-1 1 0 8 4 3 7 号、同 5-1 7 0 3 6 1 号、特公昭 4 8-4 3 2 9 5 号、同 4 8-3 3 2 1 2 号、米国特許第 4 8 1 4 2 6 2 号、同第 4 9 8 0 2 7 5 号等の各公報に記載のものが挙げられる。

【0 0 9 5】

上記その他の成分としては、1 種を単独でも 2 種以上を併用してもよい。この様なその他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油滴化して添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、上記その他の成分の添加量としては、0. 0 1 ~ 1 0 g/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0 0 9 6】

また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機粒子の表面をシランカップリング剤等で処理してもよい。該シランカップリング剤としては、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1 級～3 級アミノ基、第 4 級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0 0 9 7】

本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系、フッ素系、シリコン系界面活性剤等のいずれも使用可能である。

上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2，4，7，9-テトラメチル-5-デシン-4，7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、後述する塗布液（A）及び塗布液（B）において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0098】

上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアニモニウムベタイン型、スルホンアニモニウムベタイン型、アニモニウム硫酸エステルベタイン型、イミダゾリウムベタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3，843，368号、特開昭59-49535号、同63-236546号、特開平5-303205号、同8-262742号、同10-282619号、特許第2514194号、特許2759795号、特開2000-351269号の各公報等に記

載されているものを好適に使用できる。上記両性界面活性剤の中でも、アミノ酸型、カルボキシアニオンモニウムベタイン型、スルホンアニオンモニウムベタイン型が好ましい。上記両性界面活性剤は 1 種で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

#### 【0 0 9 9】

上記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えば、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム）、アルキル硫酸エステル塩（例えば、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン）、スルホン酸塩（例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホコハク酸塩（例えば、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム）、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が好適に挙げられる。

上記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第 4 級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、イミダゾリウム塩等が挙げられる。

#### 【0 1 0 0】

上記フッ素系界面活性剤としては、電解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーション等の方法を用いて、パーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物が挙げられる。

例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステル等が挙げられる。

#### 【0 1 0 1】

上記シリコン系界面活性剤としては、有機官能基で変性したシリコンオイルが好ましく、シロキサン主鎖構造の側鎖を有機基で変性したもの、両末端を変性したもの、片末端を変性したものが挙げられる。有機官能基変性としては、アミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラルキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

#### 【0 1 0 2】

本発明で界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液に対して 0. 0 0 1 ~ 2. 0 % が好ましく、0. 0 1 ~ 1. 0 % がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として 2 液以上を用いて塗布を行なう場合には、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

### 【 0 1 0 3 】

本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。該高沸点有機溶剤は常圧で沸点が 1 5 0 °C 以上の有機化合物であり、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えば、アジピン酸ジオクチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えば、リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなど）、エポキシ類（例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DEGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば、大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪族カルボン酸（例えば、リノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

### 【 0 1 0 4 】

（支持体）

本発明に用いる支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

**【0 1 0 5】**

上記透明支持体を使用可能な材料としては、透明性で、OHPやバックライトディスプレイで使用される時の輻射熱に耐え得る耐熱性を有する材料が好ましい。このような材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましい。

上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200  $\mu\text{m}$ が好ましい。

**【0 1 0 6】**

高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に準拠して求められる値である。その様な支持体としては具体的には、下記の支持体が挙げられる。

**【0 1 0 7】**

例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等を使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されていてもよい。）高光沢性のフィルム；或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。

白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印画紙に用いられるレジンコート紙も好ましい。

**【0 1 0 8】**

上記不透明支持体の厚みについては特に制限はないが、取り扱い易さの点で、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0109】

また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用するのが望ましい。

#### 【0110】

次に、上記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。

該原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、或いはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBKP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUKP、NUKPのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。

但し、LBSP及び／又はLDPの含有率としては、10質量%～70質量%が好ましい。

#### 【0111】

上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも好適である。また原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール等の紙力増強剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

#### 【0112】

抄紙に使用するパルプの濾水度としては、CSFの規定で $200 \sim 500 \text{ ml}$ が好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%であることが好ましい。尚、4メッシュ残分は20質量%以下であることが好ましい。

## 【0 1 1 3】

原紙の坪量としては、3 0 ～ 2 5 0 g が好ましく、特に 5 0 ～ 2 0 0 g が好ましい。原紙の厚さとしては、4 0 ～ 2 5 0  $\mu\text{m}$  が好ましい。原紙は、抄紙段階又は抄紙後にカレンダー処理を施して高平滑性を付与することもできる。原紙密度は 0. 7 ～ 1. 2 g /  $\text{m}^2$  ( J I S P - 8 1 1 8 ) が一般的である。

更に、原紙剛度としては、J I S P - 8 1 4 3 に規定される条件で 2 0 ～ 2 0 0 g が好ましい。

## 【0 1 1 4】

原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中に添加できるものと同様のサイズ剤を使用できる。

原紙の pH は、J I S P - 8 1 1 3 で規定された熱水抽出法により測定される値で、5 ～ 9 であることが好ましい。

## 【0 1 1 5】

原紙表面及び裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン ( L D P E ) 及び／又は高密度ポリエチレン ( H D P E ) であるが、更に L L D P E やポリプロピレン等も一部使用することができる。

## 【0 1 1 6】

特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印画紙等で頻繁に実施されている様に、ルチル又はアナターゼ型の酸化チタン及び蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度や白色度及び色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としてはポリエチレンに対して、概ね 3 ～ 2 0 質量 % が好ましく、4 ～ 1 3 質量 % がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はされないが、表裏面層とも 1 0 ～ 5 0  $\mu\text{m}$  が好適である。更にポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与する為に、下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステルやゼラチン、P V A が好ましい。また該下塗り層の厚みとしては、0. 0 1 ～ 5  $\mu\text{m}$  が好ましい。

## 【0 1 1 7】

ポリエチレン被覆紙は光沢紙として用いることも、また、熔融ポリエチレンを原紙の表面上に押し出してコーティングする工程で、所謂型付け処理を行なって

通常の写真印画紙で得られる様なマット面や絹目面を形成したものも使用できる。

#### 【0 1 1 8】

支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水溶性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される上記白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

#### 【0 1 1 9】

バックコート層に用いられる上記水溶性バインダーとしては、例えば、スチレン／マレイン酸塩共重合体、スチレン／アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。

バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤や抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

#### 【0 1 2 0】

(インクジェット記録用シートの作製)

本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第 1 の塗布液（「塗布液（A）」ということもある。）を塗布し、（1）該塗布と同時、（2）該塗布によって形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前、の何れかの時に、



少なくとも媒染剤を含む pH が 8 以上の第 2 の塗布液（「塗布液（B）」と言うこともある。）を付与した後、該第 2 の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法（W e t - o n - W e t 法）により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係わる一般式（I）で表されるカルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体は、上記第 1 の塗布液（塗布液（A））或いは第 2 の塗布液（塗布液（B））の少なくとも一方に含有されるか、上記第 1 の塗布液（塗布液（A））に上述の 2 価以上の金属が、第 2 の塗布液（塗布液（B））に上述の一般式（I）で表されるカルボン酸が含有されるか、上記第 1 の塗布液（塗布液（A））に上述の一般式（I）で表されるカルボン酸が、第 2 の塗布液（塗布液（B））に上述の 2 価以上の金属が含有されるのが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤も、上記塗布液（A）或いは塗布液（B）の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。

この様にして架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸収性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

#### 【0 1 2 1】

上記の様にすると、媒染剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が効果的に十分に媒染され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。媒染剤の一部は上記塗布液（A）に含有させてもよく、その場合は、塗布液（A）と塗布液（B）の媒染剤は同じもののでも異なってもよい。

#### 【0 1 2 2】

本発明において、少なくとも微粒子（例えば、気相法シリカ）と水溶性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール）とを含有する色材受容層用塗布液（塗布液（A））は、例えば、以下の様にして調製することができる。即ち、

気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して（例えば、水中のシリカ微粒子は 1 0 ～ 2 0 質量％）、高速回転湿式コロイドミル（例えば、エム・テクニク（株）製の「クレアミックス」）を用いて、例えば 1 0 0 0 0 r p m（好ましくは 5 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 r p m）の高速回転の条件で、例えば 2 0 分間（好ましくは 1 0 ～ 3 0 分間）かけて分散させた後、架橋剤（ホウ素化合物）、ポリビニ

ルアルコール（PVA）水溶液（例えば、上記気相法シリカの1／3程度の質量のPVAとなる様に）を加え、更に本発明のカルボン酸と金属から形成される錯体を色材受容層用塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、上記と同じ回転条件で分散を行なうことにより調製することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記の塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質構造の色材受容層を形成することができる。

#### 【0 1 2 3】

また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液を予め調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記の様に分散剤水溶液に添加してもよい。

気相法シリカは分散剤を用いた水分散物として用いると、インクジェット記録用シートの光沢性が更に良好になるので好ましい。

上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、該混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50～300nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機や媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高压分散機等の従来より公知の各種分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的に行い得るという観点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機又は高压分散機が好ましい。

#### 【0 1 2 4】

また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

#### 【0 1 2 5】

また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオ

チン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。

その際は、経時ニジミの防止の為に、 $I/O$ 値が2.0以下の分散剤化合物から選ばれる少なくとも1種の分散剤を用いることが好ましい。ここで、上記の $I/O$ 値とは、化合物あるいは置換基の親水性／親油性の尺度を表すパラメーターであり、甲田善生著「有機概念図」（三共出版、1984年）にその詳細な解説がある。 $I$ は無機性を $O$ は有機性を表し、 $I/O$ 値が大きいほど無機性が大きい（極性が高く親水性が大きい）ことを示す。

上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1%～30%が好ましく、1%～10%がより好ましい。

#### 【0126】

本発明の色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーシロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

#### 【0127】

色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層（A）が減率乾燥速度を示す様になる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が恒率乾燥速度を示す間に、媒染剤を導入することで好適に製造される。

#### 【0128】

ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「恒率乾燥速度」の現象を示す。この「恒率乾燥速度」を示す時間については、例えば、「化学工学便覧」（頁707～712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

#### 【0129】

上記の通り、第 1 の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示す様になるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に温度 5 0 ～ 1 8 0 ℃で 0 . 5 ～ 1 0 分間（好ましくは、0 . 5 ～ 5 分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適切である。

#### 【 0 1 3 0 】

上記第 1 の塗布層が減率乾燥速度を示す様になる前に付与する方法としては、（１）塗布液（Ｂ）を塗布層上に更に塗布する方法、（２）スプレー等の方法により噴霧する方法、（３）塗布液（Ｂ）中に該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

#### 【 0 1 3 1 】

前記方法（１）において、塗布液（Ｂ）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スクイズコーター、リバーシロールコーター、バーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、バーコーター等の様に、既に形成されている第 1 塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

#### 【 0 1 3 2 】

上記媒染剤溶液（塗布液（Ｂ））の付与後は、一般に温度 4 0 ～ 1 8 0 ℃で 0 . 5 ～ 3 0 分間加熱され、乾燥及び硬化が行われる。中でも、温度 4 0 ～ 1 5 0 ℃で 1 ～ 2 0 分間加熱することが好ましい。

#### 【 0 1 3 3 】

また、上記媒染剤溶液（塗布液（Ｂ））を、色材受容層塗布液（塗布液（Ａ））を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液（塗布液（Ａ））及び媒染剤溶液（塗布液（Ｂ））を、該色材受容層塗布液（塗布液（Ａ））が支持体と接触する様にして支持体上に同時塗布（重層塗布）し、その後、乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

#### 【 0 1 3 4 】

上記の同時塗布（重層塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、

カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行なうことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を温度 4 0 ~ 1 5 0 ℃で 0 . 5 ~ 1 0 分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、温度 4 0 ~ 1 0 0 ℃で 0 . 5 ~ 5 分間加熱することにより行なわれる。

#### 【 0 1 3 5 】

上記の同時塗布（重層塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターにより行った場合、同時に吐出される 2 種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出口の附近で、即ち、支持体上に移る前に重層が形成され、その状態で支持体上に重層塗布される。塗布前に重層された 2 層の塗布液は、支持体に移行する際に、既に 2 液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される 2 液が混合して増粘し易くなり、塗布作業に支障を来す場合がある。従って、上記の様に同時重層塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液（A））と媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記 2 液間に介在させて同時 3 重層塗布することが好ましい。

#### 【 0 1 3 6 】

上記バリアー層液については、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（例えば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

#### 【 0 1 3 7 】

支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性や光沢度、透明性及び塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる（即ち、インク吸収性を低下させる）要因となることがあるため、空隙率の低下が少ない条件を設定して行うことが肝要である。

## 【0 1 3 8】

カレンダー処理を行う場合のロール温度としては、3 0 ～ 1 5 0 ℃が好ましく、4 0 ～ 1 0 0 ℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、5 0 ～ 4 0 0 k g / c m が好ましく、1 0 0 ～ 2 0 0 k g / c m がより好ましい。

## 【0 1 3 9】

上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が 8 n L / m m <sup>2</sup> で、空隙率が 6 0 % の場合であれば、層厚が約 1 5 μ m 以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録用シートの場合には、色材受容層の層厚としては、1 0 ～ 5 0 μ m が好ましい。

## 【0 1 4 0】

また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で 0 . 0 0 5 ～ 0 . 0 5 0 μ m が好ましく、0 . 0 1 ～ 0 . 0 3 5 μ m がより好ましい。上記空隙率及び細孔メジアン径は、水銀ポロシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ボアサイザー 9 3 2 0 - P C 2」）を用いて測定することができる。

## 【0 1 4 1】

また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、3 0 % 以下であることが好ましく、2 0 % 以下であることがより好ましい。このヘイズ値は、ヘイズメーター（例えば、スガ試験機（株）製の「H G M - 2 D P」）を用いて測定することができる。

## 【0 1 4 2】

本発明のインクジェット記録用シートを構成する層（例えば、色材受容層或いはバック層など）には、ポリマー微粒子の分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化やカール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜物性の改良の目的で使用される。該ポリマー微粒子分散物については、特開昭 6 2 - 2 4 5 2 5 8 号、同 6 2 - 1 3 1 6 6 4 8 号、同 6 2 - 1 1 0 0 6

6号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止することができる。

#### 【0143】

また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

#### 【0144】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。ここで、本実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表す。

#### 【0145】

##### （支持体の作製）

L B K P 100部からなる木材パルプをダブルディスクリファイナーによりカナディアシフリーネス300mlまで叩解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する絶乾質量比で添加し、長網抄紙機により秤量し170g/m<sup>2</sup>の原紙を抄造した。

#### 【0146】

上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に蛍光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex BB」）を0.04%添加し、これを絶乾質量換算で0.5g/m<sup>2</sup>となるように上記原紙に含浸させ、乾

燥した後、更にカレンダー処理を施して密度  $1.05 \text{ g/ml}$  に調整された基紙を得た。

#### 【0 1 4 7】

得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行なった後、溶融押出機を用いて高密度ポリエチレンを厚さ  $19 \mu\text{m}$  となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「ウラ面」と称する。）。

このウラ側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナゾル 100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックス O」）とを 1 : 2 の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量が  $0.2 \text{ g/m}^2$  となる様に塗布した。

#### 【0 1 4 8】

更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン 10 %、微量の群青、及び蛍光増白剤 0.01 %（対ポリエチレン）を含有し、MFR（メルトフローレート）3.8 の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み  $29 \mu\text{m}$  となるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基紙の表面側に形成し（以下、この高光沢面を「オモテ面」と称する。）、支持体とした。

#### 【0 1 4 9】

##### 〔実施例 1〕

##### （色材受容層用塗布液 A の調製）

下記組成中の①気相法シリカ微粒子、②イオン交換水、③「ケミスタット 7005」を混合し、（株）シンマルエンタープライゼス製の分散機「KD-P」を用いて分散させた後、下記④本発明の金属錯体を加え、更に分散機「KD-P」を用いて分散させた。次いで、⑤ポリビニルアルコール、⑥ホウ酸、⑦ポリオキシエチレンラウリルエーテル、⑧イオン交換水を含む溶液を加え、色材受容層用塗布液（A）を調製した。

ここで、シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（P/B 比 = ①/⑤）は 4.5 / 1 であり、該色材受容層用塗布液（A）の pH は 3.5 で酸性を示した。

#### 【0 1 5 0】



## (色材受容層用塗布液 (A) の組成)

- ①気相法シリカ微粒子 (無機微粒子) 10.0 部  
( (株) トクヤマ製の「レオロシル QS-30」、平均一次粒子径 7 nm )
- ②イオン交換水 51.6 部
- ③「ケミスタット 7005」 (40%水溶液) 1.2 部  
(分散剤、三洋化成工業 (株) 製、I/O 値 1.9)
- ④ $C_{12}H_{25}N(CH_2COOH)_2$  とポリ塩化アルミニウム (塩基度 83%) の  
1:1 (モル比) 反応生成物 (本発明の錯体) 1.0 部
- ⑤ポリビニルアルコール (水溶性樹脂) 8%水溶液 27.8 部  
( (株) クラレ製の「PVA124」、鹸化度 98.5%、重合度 2400 )
- ⑥ホウ酸 (架橋剤) 0.4 部
- ⑦ポリオキシエチレンラウリルエーテル (界面活性剤) 1.2 部  
(花王 (株) 製の「エマルゲン 109P」、10%水溶液、HLB 値 13.6)
- ⑧イオン交換水 32.0 部

## 【0151】

## (インクジェット記録用シートの作製)

前記支持体のオモテ面にコロナ放電処理を行なった後、上記で得た色材受容層用塗布液 (A) を、支持体のオモテ面にエクストルージョン・ダイコーターを用いて  $200\text{ ml/m}^2$  の塗布量で塗布し (塗布工程)、熱風乾燥機にて  $80^\circ\text{C}$  (風速  $3\sim 8\text{ m/秒}$ ) で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この塗布層は、この間は恒率乾燥速度を示した。その直後、下記組成の媒染剤塗布液 (B) に 30 秒間浸漬して上記塗布層上にその  $20\text{ g/m}^2$  を付着させ (媒染剤溶液を付与する工程)、更に  $80^\circ\text{C}$  下で 10 分間乾燥させた (乾燥工程)。これにより、乾燥膜厚が  $32\text{ }\mu\text{m}$  の色材受容層が設けられた本発明のインクジェット記録用シート (1) を作製した。

## 【0152】

## (媒染剤塗布液 (B) の組成)

- ①硼酸 (架橋剤) 0.65 部
- ②ポリアリルアミン「PAA-03」20%水溶液 12.5 部

(媒染剤、日東紡(株)製)

③イオン交換水 72.0部

④塩化アンモニウム(表面pH調整剤) 0.8部

⑤ポリオキシエチレンラウリルエーテル(界面活性剤) 1.0部

(花王(株)製の「エマルゲン109P」、2%水溶液、HLB値13.6)

⑥メガファック「F1405」(10%水溶液) 2.0部

(大日本インキ化学工業(株)製のフッ素系界面活性剤)

### 【0153】

#### [実施例2]

実施例1において、(色材受容層用塗布液(A)の組成)中の④反応生成物(本発明の錯体) 1.0部を除いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録用シート(2)を作製した。

### 【0154】

#### [実施例3]

実施例1において、(色材受容層用塗布液(A)の組成)中の④反応生成物(本発明の錯体) 1.0部を、④ポリ塩化アルミニウム(塩基度83%) 40%水溶液の1.0部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録用シート(3)を作製した。

### 【0155】

#### [実施例4]

実施例1において、(色材受容層用塗布液(A)の組成)中の④反応生成物(本発明の錯体) 1.0部を、④ $C_{12}H_{25}N(CH_2COOH)_2$ の0.65部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして比較例のインクジェット記録用シート(4)を作製した。

### 【0156】

#### [実施例5]

実施例1において、(色材受容層用塗布液(A)の組成)中の④反応生成物(本発明の錯体) 1.0部を、④N-ヒドロキシエチルジイミノ酢酸とポリ塩化アルミニウム(塩基度83%)の2:1(モル比)反応生成物(本発明の錯体)の

1. 0 部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（5）を作製した。

【0 1 5 7】

[実施例 6]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の④反応生成物（本発明の錯体） 1. 0 部を、④ $C_{14}H_{29}N(CH_2COOH)_2$ とオキシ塩化ジルコニウムの 2 : 1（モル比）反応生成物（本発明の錯体）の 1. 5 部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（6）を作製した。

【0 1 5 8】

[実施例 7]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の④反応生成物（本発明の錯体） 1. 0 部を、④N-ヒドロキシエチルジイミノ酢酸とオキシ塩化ジルコニウムの 2 : 1（モル比）反応生成物（本発明の錯体）の 1. 0 部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（7）を作製した。

【0 1 5 9】

[実施例 8]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の④反応生成物（本発明の錯体） 1. 0 部を、④ $C_{12}H_{25}N(CH_2CO_2Na)CH_2CO_2H$ とポリ塩化アルミニウム（塩基度 8 3 %）の 1 : 1 0（モル比）反応生成物（本発明の錯体）の 1. 5 部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（8）を作製した。

【0 1 6 0】

[実施例 9]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の④反応生成物（本発明の錯体） 1. 0 部を、④ $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ とポリ塩化アルミニウム（塩基度 8 3 %）の 1 : 8（モル比）反応生成物（本発明の錯体）の 1. 2 部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして本発明のインクジェット

記録用シート（9）を作製した。

#### 【0 1 6 1】

##### [実施例 1 0]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の④反応生成物（本発明の錯体）1. 0 部を、④ $C_{16}H_{33}N(CH_2CH_2COOH)_2$ とポリ塩化アルミニウム（塩基度 8 3 %）の 1 : 4（モル比）反応生成物（本発明の錯体）の 2. 0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（1 0）を作製した。

#### 【0 1 6 2】

##### [実施例 1 1]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の③分散剤「ケミスタット 7 0 0 5」1. 2 部を除いたこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（1 1）を作製した。

#### 【0 1 6 3】

##### [実施例 1 2]

実施例 1 において、（色材受容層用塗布液（A）の組成）中の③分散剤「ケミスタット 7 0 0 5」1. 2 部を、③分散剤「シャロール DC-9 0 2 P」（第一工業製薬（株）製、5 1 % 水溶液、I/O 値 2. 5）の 1. 0 部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして本発明のインクジェット記録用シート（1 2）を作製した。

#### 【0 1 6 4】

##### （評価試験）

上記より得られたインクジェット記録用シートにつき、下記の様にして画像ニジミと耐光性の評価試験を行ない、その結果を下記の表 1 に記入した。

##### （1）画像ニジミ試験

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン（株）製のインクジェットプリンター「PM-9 5 0 C」の給紙部に装填して、「PM-9 5 0 C」用の黒色インクを用いて、4 個の 3 c m × 3 c m の正方形パターンを夫々 1 m m の白地隙間を開けて「田」の字を形成する様に並べて印字パターンを作成し、この画

像サンプルを温度 2 5℃湿度 9 0 % R H の環境下に 7 2 時間保存した後、白地隙間における黒インクのニジミを目視で観察して、印字直後に対する白地の黒濃度の増加が、ステータス A の B k フィルターにおいて 0 . 0 1 以下の場合を ( A ) 、 0 . 0 1 ~ 0 . 0 5 の場合を ( B ) 、 0 . 0 5 以上の場合を ( C ) と評価した。

### 【 0 1 6 5 】

#### ( 2 ) 耐光性の試験

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン ( 株 ) 製のインクジェットプリンター「 P M - 9 5 0 C 」の給紙部に装填して、「 P M - 9 5 0 C 」用のインクセットを用いて、マゼンタのベタ画像を印画した後、3 6 5 n m 以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、X e n o n W e a t h e r - o m e t e r 「 C i 6 5 A 」 ( A T L A S 社製) を用いて、温度 2 5℃湿度 3 2 % R H の環境条件下で 3 . 8 時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度 2 0℃相対湿度 9 1 % の環境条件下に 1 時間放置するサイクルを 1 6 8 時間かけて行なった。この試験の前後のマゼンタ画像の濃度を、X r i t e 社製の反射濃度計「 X r i t e 9 3 8 」にて測定し、マゼンタの残存率を算出して、下記の基準に従って評価した。更に、目視によって試験前後でのマゼンタ画像の変色の有無を確認した。

#### 〔基準〕

- A…………マゼンタ画像の濃度残存率が 9 0 % を超えていた。
- B…………マゼンタ画像の濃度残存率が 8 0 ~ 9 0 % であった。
- C…………マゼンタ画像の濃度残存率が 7 0 ~ 8 0 % であった。
- D…………マゼンタ画像の濃度残存率が 7 0 % 未満であった。

### 【 0 1 6 6 】

#### ( 3 ) 光沢性の評価

各インクジェット記録用シートを、セイコーエプソン ( 株 ) 製のインクジェットプリンター「 P M - 9 5 0 C 」の給紙部に装填して、「 P M - 9 5 0 C 」用の黒色インクを用いて、3 c m × 3 c m の正方形のベタ印刷を行った。この黒印画部の光沢性を目視で観察して、下記の基準に従って評価した。

## 〔基準〕

○……………光沢が高く良好な品質であった。

△……………光沢が上記に比べてやや劣った。

×……………光沢が低く不良であった。

## 【 0 1 6 7 】

【表 1】

IJ記録シート	黒インクにじみ	マゼンタ耐光性	光沢性	備 考
実施例1	A	A	○	本発明
実施例2	C	D	○	比較例
実施例3	C	B	○	比較例
実施例4	A	D	○	比較例
実施例5	A	A	○	本発明
実施例6	A	B	○	本発明
実施例7	A	B	○	本発明
実施例8	A	A	○	本発明
実施例9	A	A	○	本発明
実施例10	A	A	○	本発明
実施例11	A	A	△	本発明
実施例12	B	A	○	本発明

## 【 0 1 6 8 】

上記表 1 の結果から、一般式 (I) で表されるカルボン酸と 2 価以上の金属から形成される錯体を含有する本発明のインクジェット記録用シート（実施例 1、5～12）は、高湿環境下に保存後の黒インクの画像ニジミが少なく、キセノン照射と高湿環境を伴うサイクル試験後のマゼンタ画像の濃度残存率は高く、画像ニジミと耐光性に優れたインクジェット記録用シートであることが判明した。

また、本発明のインクジェット記録用シートは、インク吸収性にも優れていた。

一方、本発明の錯体を含有しない比較例のインクジェット記録用シート（実施例 2～4）は、試験後に画像ニジミが認められ画像の濃度残存率も低く、画像ニジミと耐光性に劣っていた。

【 0 1 6 9 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、光沢度が高くインク受容性能に優れた記録用シートであって、且つ長期的に画像ニジミを抑制し耐光性を改善したインクジェット記録用シートを提供することが可能となった。

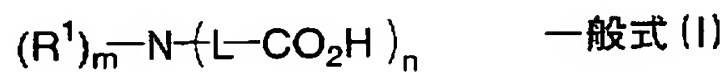
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な光沢と高いインク吸収性能を保持しながら、長期に亙り画像ニジミが無く耐光性に優れたインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、該色材受容層が、少なくとも下記一般式（I）で表されるカルボン酸と2価以上の金属から形成される錯体を含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【化1】



〔一般式（I）において、 $R^1$ は水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基を表し、 $L$ は2価の連結基を表す。 $m$ と $n$ は0以上の整数を表し、 $(m+n)$ は3又は4である。ここで該 $(m+n)$ が4の場合は、式（I）中の窒素原子は4級アンモニウムカチオンとなり、式（I）中のカルボキシ基の1個が解離状態のアニオンとなるか、又は $R^1$ の1個が陰イオン性基を有する。〕

【選択図】 なし



特願 2 0 0 2 - 3 5 4 7 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社